

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 33 16880 A1**

②① Aktenzeichen: P 33 16 880.6
②② Anmeldetag: 7. 5. 83
②③ Offenlegungstag: 8. 11. 84

⑤① Int. Cl. 3:
C01 B 25/40
C 08 K 3/32
C 08 L 75/04
A 62 D 1/00

DE 3316880 A1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Elsner, Georg, Dipl.-Chem. Dr., 5030 Hürth, DE;
Staendeke, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 5204 Lohmar, DE;
Heymer, Gero, Dipl.-Chem. Dr., 5042 Erftstadt, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten

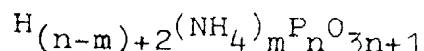
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hydrolysestabilen, teilchenförmigen Mittels auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat durch Behandlung des Ammoniumpolyphosphates mit einem wärmehärtbaren und in gehärtetem Zustand wasserunlöslichen Kunstharz, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Ammoniumpolyphosphat, einen aliphatischen Alkohol als Verdünnungsmittel sowie ein Melamin/Formaldehyd-Harz oder Pheno/Formaldehyd-Harz, in einem Druckgefäß vorlegt und bei Raumtemperatur innig vermischt; daß man das Gemisch auf eine Temperatur von etwa 80° bis etwa 180° C erhitzt und bei dieser Temperatur und dem dem Dampfdruck des Verdünnungsmittels entsprechenden Druck während 15 bis 240 Minuten beläßt; und daß man das Verdünnungsmittel abtrennt und das erhaltene Produkt trocknet.

DE 3316880 A1

Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen
pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines hydrolysestabilen, teilchenförmigen Mittels auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel



in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, durch Behandlung des Ammoniumpolyphosphates in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und unter Rühren mit einem wärmehärtbaren und in gehärtetem Zustand wasserunlöslichen Kunstharz, Abtrennen des Verdünnungsmittels und Trocknen des Ammoniumpolyphosphates bei einer die Aushärtung des Kunstharzes bewirkenden Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ammoniumpolyphosphat, einen aliphatischen Alkohol mit 1-4 C-Atomen als Verdünnungsmittel sowie ein Melamin/Formaldehyd-Harz oder Phenol/Formaldehyd-Harz, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, in beliebiger Reihenfolge in einem Druckgefäß vorlegt und bei Raumtemperatur innig vermischt; daß man das Gemisch auf eine Temperatur von etwa 80° bis etwa 180°C erhitzt und zur Aushärtung der Harzkomponente bei dieser Temperatur und dem dem Dampfdruck des Verdünnungsmittels entsprechenden Druck während 15 bis 240 Minuten beläßt; und daß man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlt, das Verdünnungsmittel abtrennt und das erhaltene Produkt trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ammoniumpolyphosphat, das Verdünnungsmittel sowie die Harzkomponente im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1,5 zu 0,1 einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Melamin/Formaldehyd-Harz im ungehärteten Zustand ein Pulver darstellt, dessen 50 %ige wässrige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 mPa . s, einen pH-Wert bei 20°C von 8,8 bis 9,8 und eine Dichte bei 20°C von 1,21 bis 1,225 (g/ml) besitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenolharz ein alkohollösliches, härtbares, nichtplastifiziertes Phenolharz (Phenol/Formaldehyd-Harz) oder ein wärmehärtbares Phenolharz ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch auf eine Temperatur von 110°C-130°C erhitzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtungszeit 30 bis 60 Minuten beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß das fertige Mittel eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01-0,05 mm besitzt.
8. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1-7 hergestellten Mittels zum Flammfestmachen von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschäum etwa 5 bis 50 Gew%, bezogen auf die Menge der Polyolkomponente des Polyurethans, beträgt.
9. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1-7 hergestellten Mittels zum Flammfestmachen von zellulosehaltigem Material wie Papiersorten, Pappen, Kartons und dergleichen sowie Wellpappen, in Mengen von etwa 5-30 Gew%, bezogen auf trockenen Faserstoff.

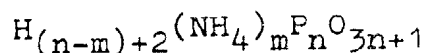
5 Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen
 pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
 hydrolysestabilen pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten,
 im folgenden APP genannt, durch Mikroverkapselung der
 APP-Teilchen mit einem wärmehärtbaren, im gehärteten Zu-
 stand wasserunlöslichen Kunstharz.

15

 Es ist aus der DE-OS 29 49 537 ein teilchenförmiges Mittel
 auf der Basis von freifließendem, pulverförmigen Ammonium-
 polyphosphaten der allgemeinen Formel

20



 in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert
 von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu
 n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brennbarkeit von
25 brennbaren Stoffen bekannt, welches dadurch gekennzeichnet
 ist, daß es aus

- a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und
 b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserunlöslichen
30 Polykondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd,
 welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen um-
 hüllt, besteht.

 Das Aufbringen des Melamin/Formaldehyd-Harzes auf die
35 Ammoniumpolyphosphat-Teilchen erfolgt hierbei beispiels-
 weise derart, daß man zunächst das Ammoniumpolyphosphat
 in Methanol suspendiert, die Suspension bis zu einem
 schwachen Rückfluß des Methanols erhitzt und anschließend

in die Suspension eine methanolisch/wäßrige Lösung des Melamin/Formaldehyd-Harzes eintropft. Nach Ablauf einer Nachreaktionszeit von beispielsweise 0,5 bis 2 Stunden wird die Suspension filtriert und der Filtrerrückstand
5 im Stickstoffstrom bei 100°C während 150 bis 180 Minuten getrocknet. Während der Trocknung erfolgt gleichzeitig die Aushärtung des auf die Ammoniumpolyphosphat-Teilchen aufgetragenen Harzüberzuges.

10 Wie aus der DE-OS 30 05 252 hervorgeht, kann die Hydrolysebeständigkeit von pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten in Anlehnung an den Gegenstand der DE-OS 29 49 537 auch dadurch verbessert werden, daß man die APP-Teilchen
15 mit einem gehärteten, wasserunlöslichen Phenolharzüberzug versieht. Das Aufbringen der Phenolharze auf die Ammoniumpolyphosphat-Teilchen kann entweder in einer alkoholischen Harzlösung durch Aushärten des Harzes unter Rühren der Ammoniumpolyphosphat/Harz-Suspension oder durch Verdampfen
20 des Lösungsmittels der Suspension in einem beheizten Knetter mit nachfolgender Hitzehärtung oder durch Sprühtrocknung der Suspension erfolgen.

Durch die Umhüllung der Ammoniumpolyphosphat-Teilchen mit einem gehärteten Phenolharz bzw. Phenol/Formaldehyd-Harz
25 wird die Löslichkeit des Ammoniumpolyphosphates in Wasser erheblich herabgesetzt, was sich günstig auswirkt beim Einsatz eines derartig vorbehandelten Ammoniumpolyphosphates als Flammenschutzmittel in Polyurethanschäumen.

30 Die Hydrolysestabilität der vorbeschriebenen, bekannten Produkte ist ein Maß für das Verhalten des beschichteten APP bei kurzer Einwirkung von Wasser bei 25°C, entsprechend der jeweils angewandten Testmethode.

35 Es wurde nunmehr festgestellt, daß die Hydrolysestabilität obiger Produkte bei höheren Temperaturen, beispielsweise bei 60°C, wie sie bei einigen Einsatzbereichen des Ammoniumpolyphosphates erreicht werden, abnimmt, d.h. daß der

35

lösliche Anteil des APP in Wasser bis zum Zehnfachen höher ist als der bei 25°C ermittelte Anteil. Es bestand somit das dringende Bedürfnis diesem Mangel abzuhelpfen und ein beschichtetes Ammoniumpolyphosphat herzustellen, das auch bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasser hydrolysestabil ist, wobei der auf die APP-Teilchen aufgebrachte Überzug möglichst vollständig und die Korngrößenverteilung des hergestellten Produktes weitgehend dem des unbeschichteten APP entsprechen soll.

10

Abgesehen von dem genannten Mangel der bekannten Produkte sind die zur Herstellung dieser Produkte offenbarten Arbeitsweisen ebenfalls nicht voll befriedigend.

15

So werden bei der Herstellung des beschichteten APP in einem Knetter die Wände und Werkzeuge des Kneters mit Belägen verunreinigt, die nur noch mechanisch entfernt werden können. Außerdem werden bei der Entfernung des Lösungsmittels aus dem APP/Harz-Gemisch mit Hilfe eines Gasstroms feinkörnige Anteile des Gemisches vom Gasstrom mitgerissen und müssen aus letzterem wieder abgeschieden werden.

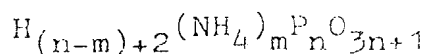
20

Schließlich läßt es sich bei der Arbeitsweise im Knetter nicht vermeiden, daß einzelne Körner zusammenbacken und dadurch das Kornspektrum des behandelten APP unvorteilhaft verändert wird. Unterwirft man die durch Verbackung agglomerierten Teile des APP einer nachträglichen Mahlung, so werden Bruchflächen im Mahlgut erzeugt, die Angriffspunkte für die Hydrolyse des APP im Kontakt mit Wasser ermöglichen.

30

Gegenstand der Erfindung ist nunmehr ein Verfahren zur Herstellung eines hydrolysestabilen, teilchenförmigen Mittels auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

35



* 6

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, durch Behandlung des Ammoniumpolyphosphates in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und unter

5 Rühren mit einem wärmehärtbaren und in gehärtetem Zustand wasserunlöslichen Kunstharz, Abtrennen des Verdünnungsmittels und Trocknen des Ammoniumpolyphosphates bei einer die Aushärtung des Kunstharzes bewirkenden Temperatur, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Ammoniumpolyphosphat,

10 einen aliphatischen Alkohol mit 1-4 C-Atomen als Verdünnungsmittel sowie ein Melamin/Formaldehyd-Harz oder Phenol/Formaldehyd-Harz, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst in beliebiger Reihenfolge in einem Druckgefäß vorlegt und bei Raumtemperatur innig vermischt; daß man das Gemisch auf eine

15 Temperatur von etwa 80° bis etwa 180°C erhitzt und zur Aushärtung der Harzkomponente bei dieser Temperatur und dem dem Dampfdruck des Verdünnungsmittels entsprechenden Druck während 15 bis 240 Minuten beläßt; und daß man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlt, das Verdünnungsmittel abtrennt und das er-

20 haltene Produkt trocknet.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung besteht darin, daß man das Ammoniumpolyphosphat, das Verdünnungsmittel sowie die Harzkomponente im Gewichtsverhältnis

25 von 1 zu 1,5 zu 0,1 einsetzt.

Als Harzkomponente hat sich einmal ein Melamin/Formaldehyd-Harz bewährt, das im ungehärteten Zustand ein Pulver darstellt, wobei die 50 %ige wässrige Lösung des Pulvers eine

30 dynamische Viskosität von 20 mPa . s, einen pH-Wert bei 20°C von 8,8 bis 9,8 und eine Dichte bei 20°C von 1,21 bis 1,225 (g/ml) besitzt und zum anderen ein alkohollösliches, härtbares, nicht-plastifiziertes Phenolharz (Phenol/Formaldehyd-Harz) oder ein wärmehärtbares Phenolresol.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, beim Erhitzen des Gemisches die Temperatur auf 110° - 130° C und die Dauer der Aushärtungszeit auf 30 bis 60 Minuten zu beschränken.

- 5 Die erfindungsgemäße Verfahrensweise wirkt sich in verschiedener Hinsicht auf die Produktqualität positiv aus. So tritt beim Beschichtungsprozess keine nennenswerte Veränderung des Kornspektrums des Produktes im Vergleich zum Kornspektrum des eingesetzten Ammoniumpolyphosphates auf. Eventuell beim Beschichtungsprozess entstandene Agglomerate können durch geringe mechanische Einwirkung zerkleinert werden, ohne daß unerwünschte Bruchflächen an den Agglomerat-Teilchen entstehen, So wurde festgestellt, daß durch Mahlung nachbehandelte Produkte, deren Korngrößenverteilung mit der des eingesetzten APP identisch ist, sich hinsichtlich ihres Gehaltes an wasserlöslichen Anteilen so verhalten, als wären sie dem Mahlprozess nicht unterworfen worden. Das fertige Mittel besitzt im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 - 0,05 mm.
- 10
- Ein weiterer Vorzug der erfindungsgemäßen Arbeitsweise besteht darin, daß die Qualität des beschichteten APP nicht von der Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten in das Reaktionsgefäß abhängt. Man kann also beispielsweise so verfahren, daß man Alkohol und APP in einem Rührbehälter vorlegt, das Harz zufügt und unter Rühren und Erhitzen die Beschichtung bewirkt.
- 20
- 25 Man kann aber auch eine Lösung des Harzes in Wasser zu dem Alkohol im Rührkessel geben und erst dann das APP zufügen. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der Harz, APP und beispielsweise wasserfreies Methanol in einem Rührkessel vermischt werden, wonach die Beschichtung und Aushärtung des Überzugs durch Erhitzen erfolgt. Diese Arbeitsweise gestattet die
- 30
- mehrfache Verwendung des eingesetzten und bei der Filtration wiedergewonnenen Methanols ohne energieaufwendige Destillation, welche auch insbesondere dadurch erschwert wird, daß gewisse lösliche Anteile des Harzes die Wärmetauscherflächen einer
- 35
- Destillationsanlage belegen und so eine aufwendige periodische Reinigung der Destillationsapparatur notwendig machen.

Das nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte Produkt ist zum Flammfestmachen von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen geeignet, wobei der Gehalt des Flammenschutzmittels im Polyurethanschaum etwa 5 bis 50 Gew%, bezogen auf die
5 Menge der Polyolkomponente des Polyurethans beträgt. Eine andere Anwendungsform des erfindungsgemäßen Produktes ist der Einsatz zum Flammfestmachen von zellulosehaltigem Material, wie Papiersorten, Pappen, Kartons und dergleichen sowie Wellpappen als Sekundärprodukte, wobei die Flammenschutzmittelmenge
10 etwa 5-30 Gew%, bezogen auf trockenen Faserstoff beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Eigenschaften der jeweiligen Verfahrensprodukte werden in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert. Zur Durchführung des Verfahrens
15 wurden im Handel erhältliche Ausgangsprodukte eingesetzt. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Produkte:

1. [®] Exolit 422, Hoechst AG, Frankfurt/Main
Es handelt sich um ein feinkörniges, in Wasser schwer
20 lösliches Ammoniumpolyphosphat der Formel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, wobei $n \sim 700$ ist. Die Teilchengröße des APP beträgt $> 99\% < 45/\mu$.
2. [®] Madurit MW 390, Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main
25 Das Produkt ist ein im ungehärteten Zustand pulverförmiges Melamin-/Formaldehyd-Harz, dessen 50 gew%ige wässrige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 mPa . s , einen pH-Wert bei 20°C von 8,8 bis 9,8 und eine Dichte
30 bei 20°C von 1,21 bis 1,225 (g/ml) besitzt.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

19

Beispiel 1

Es wurden in einem 300-l-Rührbehälter 200 l Methanol, 100 kg APP sowie 10 kg Melaminharz bei Raumtemperatur zu einer Suspension verrührt. Der Rührbehälter wurde sodann verschlossen und der Inhalt auf 120°C erhitzt. Dabei stellte sich im Behälter ein Druck von ca. 6 bar ein. Der Reaktorinhalt wurde eine Stunde bei dieser Temperatur belassen, anschließend abgekühlt und auf eine Saugnutsche abgelassen. Das Methanol wurde abgesaugt und zur Wiederverwendung gesammelt. Das beschichtete APP wurde durch Hindurchsaugen von erwärmtem Stickstoff getrocknet. Das trockene Produkt hatte ein Gewicht von 108 kg. Die sonstigen Eigenschaften des Produktes sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 2

100 kg APP wurden in 200 l Methanol im Rührkessel aufgeschlämmt. Dann wurde eine Lösung von 10 kg Melaminharz in 10 kg warmem Wasser (40°C) zugefügt. Der Rührkessel wurde verschlossen, die Temperatur auf 120°C gesteigert und die Temperatur eine Stunde gehalten. Die weiteren Maßnahmen erfolgten analog Beispiel 1. Die Ausbeute an Verfahrensprodukt betrug 109 kg. Die Eigenschaften des Produktes sind aus Tabelle I ersichtlich.

Beispiel 3

100 kg APP wurden in einer Wasser-Methanol-Mischung, bestehend aus 36 l Wasser und 164 l Methanol, in einem Rührkessel aufgeschlämmt. Dann wurden 10 kg festes Melaminharz zugefügt. Die weitere Verfahrensweise ist analog Beispiel 1. Ausbeute: 108 kg Eigenschaften des Verfahrensproduktes: siehe Tabelle I

Beispiel 4

Das nach Beispiel 2 erhaltene Produkt wurde auf einer
Pallmann-Mühle vermahlen. Die Eigenschaften des gemahlenden
5 Produkts sind in Tabelle I erläutert.

Beispiele 5 - 10

10 Es wurde jeweils analog Beispiel 1 verfahren, wobei in Bei-
spiel 5 die eingesetzten Stoffmengen denen des Beispiels 1
entsprachen. Ab Beispiel 6 wurde das gemäß Beispiel 5 zurück-
gewonnene Methanol wiederverwendet, wobei die durch Trocknung
des Produktes eingetretenen Methanolverluste (ca. 30 l) durch
15 frisches Methanol ergänzt wurden. Die Menge des eingesetzten
Harzes wurde auf 8 kg vermindert. Nach jedem Ansatz wurden
Wassergehalt und Feststoffgehalt des Methanols untersucht.
Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II dargestellt.
Die Eigenschaften des beschichteten Produkts gemäß den Bei-
20 spielen 5-10 sind aus Tabelle III ersichtlich.

3316880

Tabelle I

Beispiel	Produkteigenschaften		
	Korngröße	Lösl. Anteile in H ₂ O bei 25°C	Lösl. Anteile in H ₂ O bei 60°C
1	96 % <75 μ	0,9 Gew%	1,8 Gew%
2	98 % <75 μ	0,5 Gew%	2,0 Gew%
3	99 % <75 μ	1,0 Gew%	2,1 Gew%
4	99 % <45 μ	0,7 Gew%	1,8 Gew%

Tabelle II

Beispiel	Wassergehalt des Methanols	Feststoffgehalt des Methanols
5	2,2 Gew%	2,4 Gew%
6	4,5 Gew%	2,6 Gew%
7	6,6 Gew%	2,1 Gew%
8	9,0 Gew%	2,8 Gew%
9	11,2 Gew%	2,5 Gew%
10	13,0 Gew%	2,9 Gew%

Tabelle III

Beispiel	Produkteigenschaften		
	Korngröße	Lösl. Anteile in H ₂ O bei 25°C	Lösl. Anteile in H ₂ O bei 60°C
5	99 % <150 μ	0,3 Gew%	1,8 Gew%
6	99 % <150 μ	0,35 Gew%	1,9 Gew%
7	96 % <150 μ	0,32 Gew%	1,4 Gew%
8	98 % <150 μ	0,7 Gew%	3,2 Gew%
9	97 % <150 μ	0,7 Gew%	2,4 Gew%
10	99 % <150 μ	0,6 Gew%	2,3 Gew%